

Int. Cl. 3 — Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C03C 13/00

C03 3/00

C03C 3/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

29 40 451 A 1

①

Offenlegungsschrift

29 40 451

Aktenzeichen:

P 29 40 451.1

②

Anmeldetag:

5. 10. 79

③

Offenlegungstag:

24. 4. 80

④

Unionspriorität:

⑤ ⑥ ⑦

6. 10. 78 Japan P 123721-78

⑧

Bezeichnung:

Lichtübertragendes Glas

⑨

Anmelder:

Nippon Sheet Glass Co., Ltd., Osaka (Japan)

⑩

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.;
Glaeser, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

⑪

Erfinder:

Ikeda, Yoshiro; Kaite, Yoshikazu; Nishinomiya;
Ikuma, Toshiro, Amagasaki; Hyogo (Japan)

Patentansprüche

1. Glas für lichtübertragende Körper mit überlegener Witterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas die folgende Zusammensetzungen in Gew.% besitzt:

SiO ₂	38 - 70
B ₂ O ₃	4 - 22
Na ₂ O	8 - 24
K ₂ O	0 - 15
Li ₂ O	0 - 15
Cs ₂ O	0 - 15
Al ₂ O ₃	1 - 22
ZnO	1 - 16
TiO ₂	0 - 7
ZrO ₂	0 - 7
CaO	0 - 7
BaO	0 - 7
MgO	0 - 7

mit der Maßgabe, daß Na₂O + K₂O + Li₂O + Cs₂O den Wert 13 bis 24 und Al₂O₃ + ZnO + TiO₂ + ZrO₂ + CaO + BaO + MgO den Wert 2 bis 32 besitzen.

2. Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas die folgende Zusammensetzung in Gew.% besitzt:

SiO ₂	46 - 70
B ₂ O ₃	6 - 20

030017/0737

ORIGINAL INSPECTED

Na_2O	8 - 24
K_2O	0 - 15
Li_2O	0 - 15
Cs_2O	0 - 15
Al_2O_3	1 - 15
ZnO	1 - 16
TiO_2	0 - 7
ZrO_2	0 - 5
CaO	0 - 7
BaO	0 - 7

mit der Maßgabe, daß $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ den Wert 16 bis 24 und $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{CaO} + \text{BaO}$ den Wert 2 bis 20 besitzen.

3. Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas die folgende Zusammensetzung in Gew.% besitzt:

SiO_2	38 - 57
B_2O_3	4 - 22
Na_2O	8 - 24
K_2O	0 - 15
Li_2O	0 - 15
Cs_2O	0 - 15
Al_2O_3	15 - 22
ZnO	1 - 16
TiO_2	0 - 7
ZrO_2	0 - 7
CaO	0 - 7

BaO 0 - 7

MgO 0 - 7

mit der Maßgabe, daß $Na_2O + K_2O + Li_2O + Cs_2O$ den Wert 16 bis 24 und $Al_2O_3 + ZnO + TiO_2 + ZrO_2 + CaO + BaO + MgO$ den Wert 16 bis 32 besitzen.

090017/0737

(19)

(11) Publication number:

54

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 52154535

(51) Intl. Cl.: G02B 5/14 C03B 37/00 C03C

(22) Application date: 23.12.77

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 11.07.79

(84) Designated contracting
states:

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(72) Inventor: SAWAMURA KUNIHIDE
TAKANO TAKESHI
MAKI HIRONORI
KASORI MITSUO

(74) Representative:

(54) MULTI-COMPONENT GLASS FIBER FOR OPTICAL COMMUNICATION



(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the weather-resisting property, to prevent glass fibers from becoming opaque during working and to improve the sizing stability and characteristics during drawing by using preset multi-component glass materials as materials for a core and a cladding.

CONSTITUTION: Multi-component glass A for a core, which contains in wt. percent 35 to 65 % of SiO₂, 10 to 23 % of oxides of alkaline metal and the remainder of 15 to 50 % of the sum of CaO, BaO and ZnO, and multi-component glass B for a cladding, which contains 65 to 80 % of SiO₂, 0.5 to 10 % of Al₂O₃, 9 to 17 % of oxides of alkaline metal, 1 to 5 % of CaO, 0 to 4 % of MgO and 0 to 10 % of B₂O₃, are drawn by the dual-

crusible method to produce step type multi-component glass fibers for optical communication. As a result, the difference in thermal expansion coefficient between the glass materials A and B is smaller than 3×10^{-6} cm/cm°C at a temperature of 0 to 300°C, and the difference in specific refractive index inbetween is higher then 0.015, as defined by $\Delta n = (n_1 - n_2)/n_1$ (wherein n1 stands for the refractive index of the core; and n2 stands for the refractive index of the cladding).

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

WIEGAND NIEMANN
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE
Zugelassen beim Europäischen Patentamt

MÜNCHEN
DR. E. WIEGAND
DR. A. KOHLER
DPL-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG
DPL-ING. J. GLAESER

DPL-ING. W. NIEMANN
OF COUNSEL

4

2940451
TELEFON: 089-558476/7
TELEGRAMME: KARPATENT
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 43561/79 - Ko/Ni

5. Oktober 1979

Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
Osaka (Japan)

Lichtübertragendes Glas

Die Erfindung betrifft ein Mehrkomponentenglas für
Lichtübertragungskörper mit überlegener Witterungsbestän-
digkeit.

Im allgemeinen ist eine Glasfaser zur Lichtübertra-
gung aus einem Kernglas und einem hierum befindlichen Deck-
glas mit einem geringfügig niedrigeren Brechungsindex als

030017/0737

demjenigen des Kernglases aufgebaut. Ein lichtübertragender Glaskörper, worin der Brechungsindex des Kernglases einheitlich entlang der radialen Richtung des Querschnittes des Kernglases ist, wird als Glasfaser vom Stufentyp bezeichnet. Glasfasern vom Stufentyp übermitteln eine von einem Ende derselben kommende Lichtinformation an das andere Ende, wobei sie dieselbe an der Grenzfläche zwischen dem Kernglas und dem Deckglas vollständig reflektieren. Ein lichtübertragender Glaskörper, worin der Brechungsindex des Kernglases fortschreitend in radialer Richtung des Querschnittes des Kernglases abnimmt, ist gleichfalls bekannt. Eine derartige Art von Glaskörper wird als Glasfaser vom Konvergiertyp (Fokussiertyp) bezeichnet. Lichtstrahlen, die in Kontakt mit der Endoberfläche der optischen Achse der Glasfaser parallel zur optischen Achse kommen, laufen auf der optischen Achse und werden zu dem anderen Ende übermittelt, und die anderen Lichtstrahlen werden zu dem anderen Ende übertragen, während sie sich in Form einer Sinuskurve um die Lichtachse herum bewegen. Da die Differenz in der Phase zwischen denjenigen Lichtstrahlen, die am anderen Ende angekommen sind, gering ist, ist die Glasfaser vom Konvergiertyp bekannt dafür, daß sie die Lichtübertragung innerhalb eines weiten Bereiches erlaubt.

Kommunikationsverfahren unter Anwendung von lichtübertragenden Glasfasern als Lichtweg wurden in letzter Zeit rapid aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften wie leichtem Gewicht, Nicht-Induktion, Nicht-Lecken, niedrigem Verlust und große Kapazität erforscht und kamen in technischen Gebrauch. Der technologische Fortschritt auf diesem Gebiet führte zur Bestimmung sowohl der optischen als auch der mechanischen Eigenschaften, welche Glasfasern bei einer derartigen Anwendung besitzen müssen.

Eine sehr wichtige, für Glasfasern für Lichtübertragungswege erforderliche Eigenschaft besteht in überlegener Witterungsbeständigkeit, insbesondere überlegener Wasserbeständigkeit in einer Atmosphäre von hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit, da der Lichtübertragungsweg der natürlichen Umgebung ausgesetzt ist.

Bei der Herstellung von Glasfasern als Lichtübertragungsweg in Kommunikationssystemen ist es übliche Praxis, die äußere Oberfläche gewöhnlicher Glasfasern mit einer synthetischen Harzschicht durch zwei oder drei Wicklungen abzudecken, eine Mehrzahl der abgedeckten Glasfasern zu sammeln und weiterhin die Anordnung mit einem synthetischen Harz, Kautschuk oder dergleichen unter Bildung eines Glasfaserkabels abzudecken. Das Abdeckungsmaterial wie z.B. synthetisches Harz, Kautschuk und dergleichen ist wirksam, um die direkte Aussetzung der Glasoberfläche an die äußere Atmosphäre zu verhindern. Jedoch dringt nach einem langen Zeitraum Feuchtigkeit oder Dampf in der äußeren Atmosphäre durch das Abdeckungsmaterial hindurch und kommt infolgedessen in Kontakt mit den als Lichtübertragungsweg eingesetzten Glasfasern. Wenn somit die Glasfasern eine niedrige Wasserbeständigkeit besitzen, werden die Oberflächen der Glasfasern allmählich durch die Feuchtigkeit angegriffen, und die optischen Eigenschaften und mechanischen Festigkeiten der Glasfasern werden geschädigt. Um Glasfaserkabel für die Lichtübertragung mit überlegener Wasserbeständigkeit herzustellen, muß das Abdeckglas, welches mindestens die äußerste Schicht jeder einzelnen Glasfaser bildet, eine überlegene Wasserbeständigkeit besitzen.

Mehrkomponentengläser und mit Germaniumoxid, Phosphoroxid und dergleichen dotierte Kieselsäuregläser sind als Ma-

terialien für lichtübertragende Glasfasern bekannt. Die Kieselsäuregläser besitzen eine überlegene Wasserbeständigkeit. Die Mehrkomponentengläser sind zur Herstellung von optischen Glassfasern mit einer hohen Öffnungszahl bekannt, da eine Vielzahl von Glasmassen angewandt werden kann und ein großer Raum für die Auswahl von Gläsern gegeben ist, welche eine große Differenz des Brechungsin- dexes zwischen dem Kernglas und dem Abdeckglas ergeben. Ferner haben die Mehrkomponentengläser für die Massenher- stellung geeignete Eigenschaften, wie im Fall der optischen Gläser und der Glasscheiben ersichtlich. Diese Eigenschaften sind gleichfalls sehr wichtig für die technische Herstellung von Glasfasern.

Zahlreiche Mehrkomponentengläser für die Lichtüber- tragung wurden bereits vorgeschlagen, doch besteht bei sämtlichen hiervon die Notwendigkeit der Verbesserung der Wasserbeständigkeit.

Typische Glasmassen dieser bekannten Mehrkomponenten- gläser sind die folgenden:

- (1) Mehrkomponentengläser, welche SiO_2 , Na_2O und CaO als Hauptbestandteile enthalten.
- (2) Mehrkomponentengläser, welche SiO_2 , Na_2O und PbO als Hauptbestandteile enthalten.
- (3) Mehrkomponentengläser, welche SiO_2 , GeO_2 und R_2O enthalten, wobei R_2O ein Alkalioxid wie Na_2O oder K_2O ist.
- (4) Mehrkomponentengläser, welche SiO_2 , Na_2O und B_2O_3 als Hauptbestandteile enthalten.

Das Kernglas und das Deckglas für lichtübertragende Glasfasern werden durch geeignete Änderung der Bestandteil- anteile dieser Mehrkomponentengläser hergestellt.

Diese üblichen Mehrkomponentengläser besitzen jedoch einen oder mehrere Fehler. Die aus den vorstehenden Mehrkomponentengläsern 1) hergestellten Glasfasern besitzen schlechte Wasserbeständigkeitseigenschaften. Zur Verbesserung ihrer Wasserbeständigkeitseigenschaften ist es notwendig, Al_2O_3 , MgO und dergleichen einzuführen, wie es in der Industrie der Scheibenglassherstellung gut bekannt ist. Die Einführung dieser Komponenten erhöht jedoch abrupt die Schmelztemperatur des Glases und die zur Verarbeitung geeignete Temperatur und macht es schwierig, Glasfasern von niedrigen Verlusten, die für die Lichtübertragung geeignet sind, herzustellen.

Die aus den vorstehend angegebenen Mehrkomponentengläsern 2) hergestellten Glasfasern haben schlechte Wasserbeständigkeitseigenschaften, falls ihr PbO -Gehalt niedrig ist. Wenn der PbO -Gehalt jedoch auf mehr als etwa 20 Gew.% erhöht wird, kann die Wasserbeständigkeit der Glasfaser verbessert werden. Jedoch nehmen die Streuungsverluste des Lichtes markant zu, wenn der PbO -Gehalt ansteigt, und es ist deshalb schwierig, lichtübertragende Glasfasern von niedrigen Verlusten herzustellen.

Die aus den vorstehenden Mehrkomponentengläsern 3) hergestellten Glasfasern haben große Streuverluste, da diese Glasmassen eine große Neigung zur Kristallisation zeigen. Infolgedessen ist es schwierig, lichtübertragende Glasfasern von niedrigen Verlusten aus diesen Mehrkomponentengläsern herzustellen.

Die vorstehenden Mehrkomponentengläser 4) haben den Vorteil, daß die Schmelztemperatur des Glases so niedrig wie nicht mehr als 1300°C ist und Lichtabsorptionsverluste aufgrund von metallischen Eisenverunreinigungen niedrig sind.

Es wurde bereits über die Zusammensetzung dieser Mehrkomponentengläser gearbeitet und bereits ein Glaszusammensetzungsbereich vorgeschlagen, der für die Herstellung von Glasfasern vom Konvergiertyp geeignet ist, wozu auf die japanische Patentveröffentlichung 29524/76 verwiesen wird.

Die japanische Patentveröffentlichung 3352/78 schlägt gleichfalls Mehrkomponentengläser vom $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Typ vor und gibt eine Glasfaser vom Stuftentyp für die optische Kommunikation an, welche als Kernbestandteil ein Mehrkomponentenglas aus 46 bis 65 Gew.% SiO_2 , 1 bis 5 Gew.% Al_2O_3 , 17 bis 23 Gew.% eines Alkalioxids, hauptsächlich Na_2O , 5 bis 12 Gew.% CaO , 4 bis 15 Gew.% B_2O_3 und 1 bis 12 Gew.% ZrO_2 umfaßt.

Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zeigten, daß zur Anwendung als Abdeckkomponente einer lichtübertragenden Glasfaser das Mehrkomponentenglas mit der in der japanischen Patentveröffentlichung 3352/78 beschriebenen Zusammensetzung keine ausreichende Wasserbeständigkeit besitzt.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einem lichtübertragenden Glas, welches ein Mehrkomponentenglas vom $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Typ umfaßt, das überlegene Witterungsbeständigkeit, insbesondere überlegene Wasserbeständigkeit besitzt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem lichtübertragenden Glas, welches das vorstehende Mehrkomponentenglas umfaßt, das eine überlegene Wasserbeständigkeit sogar beim Gebrauch als Abdeckungsbestandteil von lichtübertragenden Glasfasern besitzt.

Weitere Aufgaben der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden gemäß der Erfindung durch ein lichtübertragendes Glas mit überlegener Witterungsbeständigkeit erzielt, welches die folgende Zusammensetzung in Gew.% besitzt:

SiO ₂	38 - 70
B ₂ O ₃	4 - 22
Na ₂ O	8 - 24
K ₂ O	0 - 15
Li ₂ O	0 - 15
Cs ₂ O	0 - 15
Al ₂ O ₃	1 - 22
ZnO	1 - 16
TiO ₂	0 - 7
ZrO ₂	0 - 7
CaO	0 - 7
BaO	0 - 7
MgO	0 - 7

mit der Maßgabe, daß Na₂O + K₂O + Li₂O + Cs₂O den Wert von 13 bis 24 und Al₂O₃ + ZnO + TiO₂ + ZrO₂ + CaO + BaO + MgO den Wert 2 bis 32 besitzen.

Das wesentliche an der Zusammensetzung des lichtübertragenden Glases gemäß der Erfindung liegt darin, daß es SiO₂, B₂O₃, Na₂O, Al₂O₃ und ZnO als wesentliche Bestandteile enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Glas 46 bis 70 Gew.% SiO_2 , 6 bis 20 Gew.% B_2O_3 und 1 bis 16 Gew.% Al_2O_3 .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt das Glas 38 bis 57 Gew.% SiO_2 und 15 bis 22 Gew.% Al_2O_3 .

Das charakteristische Merkmal der ersten Ausführungsform liegt darin, daß das erhaltene Glas eine überlegene Wasserbeständigkeit besitzt und die Viskosität des Glases leicht auf einen für eine Kombination eines Glaskernes und eines Deckglases geeigneten Wert einzustellen ist.

Die zweite Ausführungsform ist durch die Tatsache gekennzeichnet, daß das Glas überlegene Wasserbeständigkeit besitzt und die Verringerung der Festigkeit nach dem Kontakt des Glases mit Wasser äußerst niedrig ist.

Ferner können die Gläser gemäß der Erfindung für die Lichtübertragung K_2O , Li_2O , Cs_2O , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , BaO und MgO als gegebenenfalls vorliegende Bestandteile enthalten.

Die fünf wesentlichen Bestandteile sind erforderlich, um die nachfolgend beschriebenen verschiedenen Eigenschaften dem lichtübertragenden Glas zu verleihen. Insbesondere ist ZnO zusammen mit Al_2O_3 wesentlich, um dem erfindungsgemäßigen Glas eine sehr gute Wasserbeständigkeit zu erteilen.

Die vorstehend aufgeführten Gegebenenfalls -Bestandteile werden zur Erzielung zusätzlicher Eigenschaften des lichtübertragenden Glases verwendet. Sie sind somit nicht nur als Gegebenenfalls -Bestandteile zu betrachten, sondern

sind ausgewählte Bestandteile zur Erzielung zusätzlicher Eigenschaften für das aus den fünf wesentlichen Bestandteilen aufgebaute Glas, ohne daß dessen überlegene Eigenschaften hierdurch erzielt werden.

Die lichtübertragenden Gläser gemäß der Erfindung enthalten die vorstehenden Bestandteile in Verhältnissen innerhalb der vorstehend angegebenen Bereiche.

Die Gründe für die Begrenzung der Gehalte der Bestandteile sind nachfolgend angegeben. Die Gründe werden nachfolgend im Hinblick auf die Eigenschaften der Gläser abgehandelt.

SiO₂

SiO₂ stellt einen Hauptbestandteil der Mehrkomponentengläser vom SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Typ gemäß der Erfindung dar, welcher zur Erzielung verschiedener für die Praxis wesentliche Eigenschaften des Glases notwendig ist. SiO₂ kann in einer Menge von 38 bis 70 Gew.% einverlebt sein. Falls der Anteil weniger als 38 Gew.% beträgt, ist die Wasserbeständigkeit des Glases sehr schlecht. Falls andererseits der SiO₂-Gehalt 70 Gew.% überschreitet, wird die Glasschmelztemperatur übermäßig hoch. Es wird dadurch schwierig, ein Glas mit niedrigem Verlust zu erhalten, und es besteht eine markant erhöhte Tendenz zur Kristallisation des Glases.

Im Hinblick auf Al₂O₃ als weiteren wesentlichen Bestandteil beträgt der SiO₂-Gehalt vorzugsweise 46 bis 70 Gew.%, falls der Al₂O₃-Gehalt 1 bis 15 Gew.%, und 38 bis 57 Gew.%, falls der Al₂O₃-Gehalt mehr als 15 Gew.%, jedoch nicht mehr als 22 Gew.% beträgt. Eine Glasmasse mit einem relativ gros-

sen Gehalt an Al_2O_3 innerhalb des letzteren Bereiches zeigt im allgemeinen eine markant kleine Abnahme der Festigkeit beim Kontakt mit Wasser.

B_2O_3

Die erfindungsgemäßen Gläser enthalten B_2O_3 in einem Anteil von 4 bis 22 Gew.%. Falls der B_2O_3 -Gehalt weniger als 4 Gew.% beträgt, wird die Wasserbeständigkeit des Glases verringert, und gleichzeitig wird die Schmelztemperatur des Glases zu hoch. Auch besteht eine abrupte Erhöhung der Tendenz des Glases zur Kristallisation. Wenn der B_2O_3 -Gehalt 22 Gew.% überschreitet, wird die Wasserbeständigkeit des Glases markant verringert.

Alkalioxide

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkalioxide sind Na_2O , K_2O , Li_2O und Cs_2O . Na_2O ist ein wesentlicher Bestandteil und kann in einem Anteil von 8 bis 24 Gew.% enthalten sein. K_2O , Li_2O und Cs_2O als zusätzliche Bestandteile können so enthalten sein, daß der Gesamtbetrag an Alkalioxiden innerhalb des Bereiches von 13 bis 24 Gew.% liegt. Die obere Grenze der Menge jedes dieser zusätzlichen Alkalioxide beträgt 15 Gew.%.

Die Alkalioxide erleichtern das Schmelzen des Glases. Falls der Gesamtgehalt dieser Oxide 24 Gew.% überschreitet, oder jeweils die Menge von K_2O , Li_2O oder Cs_2O den Betrag von 15 Gew.% überschreitet, wird die Wasserbeständigkeit des Glases sehr niedrig. Falls andererseits die Gesamtmenge der vier Alkalioxide weniger als 13 Gew.% beträgt oder der Na_2O -Gehalt weniger als 8 Gew.% beträgt, nimmt die Tendenz zur Phasentrennung und Kristallisation, die den $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -Mehrkomponentengläsern zu eigen ist, rasch zu.

Diese Tendenz zeigt sich auch bei den Massen, die einen relativ großen Gehalt an K_2O und/oder Li_2O besitzen. Somit wird vorzugsweise jeweils K_2O und Li_2O in einer Menge von nicht mehr als 10 Gew.%, insbesondere nicht mehr 6 Gew.% eingesetzt.

Al_2O_3

Die erfindungsgemäßen Gläser enthalten 1 bis 22 Gew.% Al_2O_3 . Falls der SiO_2 -Gehalt relativ niedrig innerhalb des vorstehend angegebenen Bereiches ist, sollte der Al_2O_3 -Gehalt vorzugsweise 15 bis 22 Gew.% betragen und, falls der SiO_2 -Gehalt relativ hoch ist, sollte der Al_2O_3 -Gehalt vorzugsweise 2 bis 10 Gew.% sein. Al_2O_3 ist ein wichtiger Bestandteil zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit des Glases. Falls dessen Menge niedriger als 1 Gew.% ist, ist seine Wirkung gering. Wenn sein Gehalt 22 Gew.% überschreitet, wird die Schmelztemperatur des Glases übermäßig hoch und das Schmelzen des Glases und sein Strecken nach dem Doppel-Topfverfahren werden schwierig.

Al_2O_3 ist ein wesentlicher Bestandteil zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit des Glases in Kombination mit SiO_2 . Falls die Gesamtmenge an Al_2O_3 und SiO_2 den Wert von 72 Gew.% überschreitet, nehmen die Neigung zur Kristallausfällung und die Neigung zur erhöhten Viskosität zu, sodaß es schwierig wird, daß Glas zu schmelzen und es nach dem Doppel-Topfverfahren zu ziehen. Deshalb sollte bevorzugt die Gesamtmenge an Al_2O_3 und SiO_2 nicht mehr als 72 Gew.% betragen.

ZnO

Das Glas gemäß der Erfindung enthält 1 bis 16 Gew.% ZnO . Die gemeinsame Anwesenheit von ZnO zusammen mit Al_2O_3 ergibt den Effekt der markanten Verbesserung der Witterungs-

030017/0737

COPY

beständigkeit, insbesondere der Wasserbeständigkeit, des Glases. Das Ausmaß des Verbesserungseffektes ergibt sich aus den nachfolgenden Beispielen.

Falls die Menge an ZnO niedriger als 1 Gew.% liegt, wird der Effekt nicht erhalten. Falls die Menge 16 Gew.% überschreitet, nimmt die Kristallisationsneigung des Glases unerwünscht zu. Die bevorzugte Menge an ZnO beträgt 2 bis 14 Gew.%.

TiO₂, ZrO₂, CaO, BaO und MgO

TiO₂, ZrO₂, CaO, BaO und MgO sind nicht wesentliche Bestandteile, sondern zusätzliche Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Gläsern erhalten sein können.

Jeder dieser Bestandteile kann in einer Menge von nicht mehr als 7 Gew.% zugesetzt werden. Falls die Gesamtmenge an Al₂O₃, ZnO und R_mO_n, wobei R_mO_n mindestens eines der Materialien TiO₂, ZrO₂, CaO, BaO und MgO angibt, den Wert von 32 Gew.% überschreitet, nimmt die Kristallisiertendenz des Glases rasch in unerwünschter Weise zu. Falls weiterhin jeweils die Menge an TiO₂, ZrO₂, CaO, BaO und MgO 7 Gew.% übersteigt, nimmt die Kristallisationstendenz des Glases in unerwünschter Weise zu. Da der Gehalt an ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaO oder BaO den Brechungsindex des Glases beeinflußt, muß er in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften bestimmt werden, die für den herzustellenden lichtübertragenden Glaskörper erforderlich sind. Wenn die Gehalte dieser zusätzlichen Bestandteile außerhalb der angegebenen Bereiche liegen, können keine lichtübertragenden Glaskörper von hoher Qualität erhalten werden.

030017/0737

COPY

Die Erfindung liefert somit ein Glas für die Lichtübertragung, welches Überlegene Witterungsbeständigkeit, insbesondere Wasserbeständigkeit besitzt.

Die lichtübertragenden Glasfasern können aus den Gläsern gemäß der Erfindung nach bekannten Verfahren wie nach dem Doppel-Schmelztiegelverfahren oder nach dem Rohr-Stangenverfahren erhalten werden, d.h. dem Verfahren eines Stabes in einem Rohr.

Das Doppel-Schmelztiegelverfahren umfaßt die Haltung des Kernglases und des Deckglases im geschmolzenen Zustand in einem inneren Schmelztiegel und einem äußeren Schmelztiegel, die konzentrisch angebracht sind, wobei das geschmolzene Kernglas und das geschmolzene Deckglas von sich aus aus Mundstücken an den unteren Enden der inneren und äußeren Schmelztiegel strömen und die strömenden Gläser unter Bildung einer optischen Glasfaser gezogen werden. Nach diesem Verfahren kann eine Glasfaser vom Konvergiertyp ausgebildet werden, indem der Raum zwischen den Endteilen der inneren und der äußeren Schmelztiegel so gehalten wird, daß das untere Ende des inneren Schmelztiegels innerhalb und an dem oberen Teil des unteren Endes des äußeren Schmelztiegels angebracht ist. Das geschmolzene Glas, welches von dem unteren Ende des äußeren Schmelztiegels strömt und das Kernglas werden soll, wird mit dem geschmolzenen Glas, welches von dem unteren Ende des äußeren Schmelztiegels strömt und das Deckglas werden soll, bedeckt, und sie werden so kontaktiert, daß Thalliumionen und dergleichen in dem geschmolzenen Kernglas gegen Natriumionen und dergleichen des geschmolzenen Deckglases ausgetauscht werden.

030017/0737

Eine Glasfaser vom Stufentyp kann gleichfalls nach dem vorstehenden Verfahren gebildet werden, falls kein ausreichender Raum zwischen dem unteren Endteil des inneren Schmelztiegels und demjenigen des äußeren Schmelztiegels ausgebildet wird.

Eine Glasfaser vom Stufentyp kann auch nach dem Rohr-Stab-Verfahren oder dem Stab-im-Rohr-Verfahren gebildet werden, wobei ein runder Stab des Kernglases in ein Rohr aus dem Deckglas eingesetzt wird und die Anordnung so erhitzt und gestreckt wird, daß keine Unvollkommenheiten wie Blasen an der Grenzfläche zwischen dem Kernglas und dem Deckglas verbleiben können.

Das Glas gemäß der Erfindung kann sowohl als Abdeckkomponente oder als Kernkomponente derartiger lichtübertragender Glasfasern eingesetzt werden. Es ist jedoch besonders wertvoll als abdeckende Komponente von lichtübertragenden Glasfasern aufgrund seiner ausgezeichneten Wasserbeständigkeit.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung im einzelnen.

Beispiele 1 bis 23 und Vergleichsbeispiel 1

Jedes der 24 Gläser mit den unterschiedlichen, in Tabelle I aufgeführten Zusammensetzungen wurde in einem Elektroofen unter Anwendung eines Quartztiegs geschmolzen. Bei der Ausführung des Schmelzens des Glases wurden weniger als 1 Gewichtsteil As_2O_3 oder Sb_2O_3 auf 100 Gewichtsteile des Glases angewandt, um die auf das Schmelzen zurückzuführenden Unvollkommenheiten, wie Blasen, zu entfernen.

030017/0737

Die Wasserbeständigkeit jeder aus den geschmolzenen Gläsern hergestellten Proben wurde nach den folgenden beiden Verfahren ermittelt.

(1) JIS R-3502

Dies stellt ein Verfahren zum Testen von Glasinstrumenten zur chemischen Analyse dar. Die Glasprobe wird zerbrochen und Gleisteilchen, welche durch ein Sieb mit 420 Mikron hindurchgehen, jedoch auf einem Sieb mit 250 Mikron verbleiben, werden gesammelt. 2,5 g der Teilchen werden in 50 cc destilliertes siedendes Wasser gegossen und während 60 Minuten erhitzt. Die Menge des Alkalis, die sich im destillierten Wasser löst, wird gemessen. Die Menge in g an gelösten Alkali auf der Basis von 2,5 g der Glasprobe wird in % angegeben.

(2) Verfahren, das im Rahmen der Erfindung entwickelt wurde

Ein Glasstab mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm wurde aus einer geschmolzenen Flüssigkeit aus dem zu untersuchenden Glas gezogen. Ein Siliconharzüberzug wurde auf die Oberfläche des Glasstabes aufgebracht und dann gebacken, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, die Oberfläche nicht durch Staub und dergleichen zu verunreinigen. Der Siliconüberzug auf dem Glasstab wurde in heißes Wasser von 90°C eingetaucht und nach einem bestimmten Zeitraum wieder entnommen. Die Oberfläche des Glasstabes wurde mikroskopisch beobachtet, um zu bestimmen, wenn eine Abscheidung (hauptsächlich von der alkalischen Komponenten) auf der Oberfläche des Glases gebildet wurde. Die Wasserbeständigkeit des Glases ist besser, wenn ein langer Zeitraum für die Abscheidung zur Ausbildung auf der Glasoberfläche erforderlich ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.

030017/0737

Tabelle I

Zusammen- setzung (Gew.%)	Vergleichs- beispiel (1)	Beispiel								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	66	67	65	67	64	63	70	64	60	60
B ₂ O ₃	11	6	6	8	8	8	9	10	10	17
Na ₂ O	10	11	22	22	20	19	17	18	20	19
K ₂ O	11	11	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	2	1	2	2	5	35	2	3	5	3
ZrO ₃	-	4	5	3	3	3	1	5	5	14
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	2	-	-	3	-	-
CaO	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
Wasser- bestän- digkeit (2)*	(1)* 0,14 (2)* 90	0,03 390	0,02 440	0,03 410	0,01 486	0,02 440	0,01 480	0,02 408	0,008 510	0,03 500

030017/0737

2940451

- 18 -
- 19 -

Tabelle I (Fortsetzung)

Zusammen- setzung (Gew.-%)	Beispiel											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
SiO ₂	54	52	57	71	54	68	70	51	49	48	46	48
B ₂ O ₃	13	12	11	8	20	9	8	19	19	18	18	18
Na ₂ O	10	16	24	20	9	20	19	17	12	16	16	18
K ₂ O	7	-	-	-	9	-	-	-	5	-	-	-
Al ₂ O ₃	5	5	1	5	1	1	1	10	10	15	15	3
ZrO ₂	1	10	3	1	2	1	1	3	5	3	5	10
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
CaO	-	5	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
Wasser- bestän- digkeit	(1)*	0,02	0,01	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,008	0,03
	(2)*	410	440	390	410	390	440	390	440	490	510	390

030017/0737

COPY

* (1) Prozentsatz an gelöstem Alkali, bezogen auf das Gewicht des Glases, bestimmt nach dem vorstehenden Verfahren (1)

(2) Erforderliche Zeit (Stunden) zur Ausbildung einer Abscheidung auf der Glasoberfläche, bestimmt nach dem vorstehenden Verfahren (2).

2940451

- 17 -

Das Glas des Vergleichsbeispiels 1 ist das gleiche Glas vom $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Typ wie das erfindungsgemäße Glas, unterscheidet sich jedoch dadurch, daß es kein ZnO enthält.

Es ergibt sich aus den Ergebnissen der Tabelle I, daß die Gläser gemäß der Erfindung eine weit bessere Wasserbeständigkeit zeigen, als das Glas von Vergleichsbeispiel 1, welches kein ZnO enthält.

Beispiele 24 bis 30

Bei jedem Versuch wurden Glasfasern zur Lichtübertragung mit einem Außendurchmesser von etwa 150 Mikron und einem Kerndurchmesser von 100 Mikron hergestellt, indem ein Kernglas und ein Deckglas mit den in Tabelle II aufgeführten Zusammensetzungen verwendet wurden.

In den Beispielen 26, 27, 29 und 30 wurden Glasfasern vom Stufentyp bei Anwendung der Gläser gemäß der Erfindung als Kern und als Abdeckung erhalten.

In den Beispielen 24, 25 und 28 wurden die erfindungsgemäßen Gläser als Abdeckungskomponente eingesetzt. Die Glasfaser in Beispiel 24 war vom Stufentyp, und die Glasfasern der Beispiele 25 und 28 waren vom Konvergiertyp.

Wie bei den Beispielen 1 bis 23 angegeben, besaßen die Gläser der Erfindung sehr gute Wasserbeständigkeit und sind deshalb als Abdeckungskomponente von lichtübertragenden Glasfasern sehr geeignet.

Die in den Beispielen 24 bis 30 erhaltenen lichtübertragenden Glasfasern wurden einem beschleunigten Schädi-

030017/0737

COPY

gungstest in warmem Wasser von 50°C zur Bestimmung der Verringerung der Zugfestigkeit unterworfen. Bei sämtlichen dieser lichtübertragenden Glasfasern war ein so langer Zeitraum wie 2500 Stunden oder mehr erforderlich, bis ihre Zugfestigkeit auf 50% des Anfangswertes abgenommen hatte. Dieser Wert ist etwa 10- bis 30 Mal so groß wie derjenige von lichtübertragenden Fasern, die aus üblichen Mehrkomponentengläsern gefertigt sind.

Es ergibt sich daraus klar, daß die Gläser gemäß der Erfindung eine überlegene Witterungsbeständigkeit, insbesondere Wasserbeständigkeit, besitzen.

Die Gläser gemäß der Erfindung ergeben, wie aus Beispiel 24 ersichtlich, für die Lichtübertragung über einen kurzen Abstand geeignete Glasfasern, welche ein handelsübliches verhältnismäßig hochtransparentes Glas als Kernkomponenten enthalten. Wie weiterhin aus den Beispielen 25 und 28 ersichtlich ist, sind die Gläser gemäß der Erfindung zur Ausbildung von Glasfasern vom Konvergiertyp geeignet, da sie die Diffusion von Ionen wie Na^+ , K^+ , Cs^+ und Tl^+ nicht hindern.

Tabelle II

Beispiel	24	25	26	27	28	29	30
Glas (*)	Kern Abdekkung (Nr. 9)	Kern Abdekkung (Nr. 8)	Kern Abdekkung (Nr. 11)	Kern Abdekkung (Nr. 13)	Kern Abdekkung (Nr. 6)	Kern Abdekkung (Nr. 2)	Kern Abdekkung (Nr. 18)
Zusammensetzung (Gew.%)							
SiO ₂	44	60	53	60	48	64	52
B ₂ O ₃	-	10	20	10	10	8	12
Na ₂ O	4	19	17	20	17	20	16
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
PbO	45	-	-	-	-	-	-
Tl ₂ O	-	-	10	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	3	-	5	4	5	2
ZnO	-	5	-	5	14	3	10
TiO ₂	-	-	-	-	2	-	-
ZrO ₂	-	3	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	5	-

030017/0737

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel	24	25	26	27	28	29	30
Glas (*)	Kern Abdek- kung (Nr; 9)	Kern Abdek- kung (Nr; 8)	Kern Abdek- kung (Nr; 11)	Kern Abdek- kung (Nr; 13)	Kern Abdek- kung (Nr; 2)	Kern Abdek- kung (Nr; 9)	Kern Abdek- kung (Nr; 23)
Zusammen- setzung (Gew.%)							
Brechungs- index	1,611	1,521	1,533	1,518	1,532	1,507	1,525
NA (**)	0,53	0,21	0,28	0,26	0,21	0,21	0,21
Wellen- länge 0,63/ μm	220	16	18	22	15	12	25
Wellen- länge 0,83/ μm	60	7	8	8	7	6	10
Art der lichtüber- tragenden Glasfaser	Stufen- typ	Konvergier- typ	Stufen- typ	Konvergier- typ	Stufen- typ	Konvergier- typ	Stufen- typ

(*) Die Zahlen in Klammern entsprechen der Bezeichnung der Beispiele

(**) NA: Öffnungszahl

0907/0737

Beispiele 31 bis 34 und Vergleichsbeispiele 2 bis 4

In der gleichen Weise wie bei den Beispielen 1 bis 23 wurden Gläser mit den in Tabelle III aufgeführten Zusammensetzungen hergestellt und auf Wasserbeständigkeit getestet.

Die Gläser wurden bei 950°C während 17 Stunden gehalten und ihre Entglasungstendenz wurde untersucht. Gläser, bei denen keine Entglasungstendenz festgestellt wurde, wurden mit "ausgezeichnet" bewertet und solche, bei denen eine Entglasungstendenz festgestellt wurde, bei denen jedoch keine Entglasung während des Ziehens nach dem Doppel-Schmelztiegelverfahren erhalten wurde, wurden mit "gut" bewertet.

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle III enthalten.

Tabelle III

- 25 -
26

Zusammen- setzung (Gew.-%)	Vergleichsbeispiel						Beispiel			
	2	3	4	31	32	33	34	35	36	37
SiO ₂	66	51	53	42	40	42	44	45	42	45
B ₂ O ₃	8	14	15	16	16	16	18	17	16	17
Na ₂ O	15	15	*30	14	16	15	16	10	14	15
K ₂ O	10	-	-	-	-	-	-	5	-	-
Al ₂ O ₃	*1	-	-	20	18	17	15	15	20	15
ZnO	-	-	-	8	5	5	5	5	6	8
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
ZrO ₂	-	-	2	-	-	-	2	-	-	-
CaO	-	*10	-	-	-	5	-	-	-	-
BeO	-	*10	-	-	-	-	-	-	2	-
MgO	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
Wasserbeständigkeit (1)*	0,20	0,21	0,40	0,009	0,011	0,012	0,011	0,010	0,013	0,006
Entgläsungsausgabentendenz (2)*	40	50	20	600	480	440	490	570	430	980
ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren	ausgabenzentren

030017/0737

2940451

Tabelle III (Fortsetzung)

Zusammen- setzung (Gew.%)	Beispiel					
	38	39	40	41	42	43
SiO ₂	44	45	54	39	42	42
B ₂ O ₃	18	17	7	11	13	13
Na ₂ O	10	15	10	20	10	8
K ₂ O	6	-	12	-	-	-
Al ₂ O ₃	16	18	15	15	15	17
ZnO	6	5	2	14	3	2
TiO ₂	-	-	-	-	-	6
ZrO ₂	-	-	-	-	5	-
CaO	-	-	-	1	-	-
BaO	-	-	-	-	5	-
MgO	-	-	-	-	-	-
					Li ₂ O	Cs ₂ O
					7	12
Wasserbe- ständigkeit (1)*	0,010	0,011	0,020	0,010	0,029	0,031
Entglasungstendenz (2)*	540	500	420	530	410	400
Entglasungs- tendenz	ausge- zeichnet	ausge- zeichnet	gut	ausge- zeichnet	gut	ausge- zeichnet

* Siehe die Fußnote zu
Tabelle I.

2940451

030017/0737

Die Gläser in den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 enthielten kein ZnO. Weiterhin enthielt das Glas im Vergleichsbeispiel 2 eine kleinere Menge Al_2O_3 als in den Beispielen 31 bis 43. Das Glas von Vergleichsbeispiel 3 enthielt größere Mengen an CaO und BaO als erfindungsgemäß zulässig. Das Glas von Vergleichsbeispiel 4 enthielt eine größere Menge an Na_2O als erfindungsgemäß zulässig.

Es ergibt sich aus den Werten der Tabelle III, daß die erfindungsgemäßen Gläser (Beispiele 31 bis 43) eine weit bessere Wasserbeständigkeit als die Gläser der Vergleichsbeispiele 2 bis 4 besitzen, welche kein ZnO enthalten.

Beispiele 44 bis 47

In Tabelle IV sind die Zusammensetzungen und Eigenschaften von lichtübertragenden Glasfasern aufgeführt, die in der gleichen Weise wie in den Beispielen 24 bis 30 unter Anwendung der Gläser der Beispiele 31, 33, 36 und 37 als Abdeckungskomponenten hergestellt worden waren.

Beispiel 47 zeigt einen lichtübertragenden Körper für kurze Abstände, der ein handelsübliches, verhältnismäßig hochtransparentes Glas als Kernkomponente enthält. Beispiel 46 zeigt eine Glasfaser vom Konvergiertyp und die Beispiele 44 und 45 zeigen Glasfasern vom Stufentyp.

Aus den Eigenschaften der lichtübermittelnden Glasfasern, die in Tabelle IV angegeben sind, zeigte sich, daß das erfindungsgemäße Glas zur Anwendung bei der Lichtübertragung ganz ausgezeichnet ist.

2940451

- 26 -
λ?

Die lichtübertragenden Glasfasern der Beispiele 44 bis 47 zeigten eine sehr gute Wasserbeständigkeit. Beispielsweise erforderte bei einem beschleunigten Schädigungstest in warmem Wasser von 50°C die lichtübertragende Glasfaser des Beispiels 45 einen Zeitraum von mehr als 30 000 Stunden, bis ihre Zugfestigkeit auf 50% des Anfangswertes abgefallen war.

030017/0737

COPY

2940451

- 21 -
30Tabelle IV

Beispiel	44	45	46	47
Glas (#)	Kern	Abdeckung (Nr. 36)	Kern	Abdeckung (Nr. 37)
Zusammen- setzung (Gew.%)				
SiO ₂	31	42	50	45
B ₂ O ₃	12	16	19	17
Na ₂ O	11	14	17	15
K ₂ O	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-
Tl ₂ O	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	20	-	15
ZnO	-	6	-	8
TiO ₂	-	-	-	-
ZrO ₂	11	-	5	-
CaO	-	-	-	-
BaO	35	2	8	-
MgO	-	-	-	-

030017/0737

Tabelle IV (Fortsetzung)

Beispiel	44		45		46		47	
	Glas (*)	Kern (Nr. 36)	Kern (Nr. 37)	Abdeckung (Nr. 33)	Kern (Nr. 33)	Abdeckung (Nr. 31)	Kern	Abdeckung (Nr. 31)
Brechungs- index	1,621	1,510	1,537	1,518	1,538	1,517	1,608	1,518
NA	0,58		0,24		0,25		0,53	
Extremeschärfte	Wellen- länge 0,63/µm	15		12		14		
Licht- verlust	Wellen- länge 0,83/µm	9		5		6		41
Art der lichtüber- tragenden Glas- faser	Stuftentyp	Stuftentyp	Konvergiertyp	Stuftentyp	Konvergiertyp	Stuftentyp		

(*) Die Zahlen in Klammern entsprechen der Bezeichnung der Beispiele.

nachstehlich
gegenwart

(19)

JP 54-087236

(11) Publication number:

54

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 52154535

(51) Int'l. Cl.: G02B 5/14 C03B 37/00 C03C

(22) Application date: 23.12.77

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 11.07.79

(84) Designated contracting
states:

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(72) Inventor: SAWAMURA KUNIHIDE
TAKANO TAKESHI
MAKI HIRONORI
KASORI MITSUO

(74) Representative:

(54) MULTI-COMPONENT GLASS FIBER FOR OPTICAL COMMUNICATION



(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the weather-resisting property, to prevent glass fibers from becoming opaque during working and to improve the sizing stability and characteristics during drawing by using preset multi-component glass materials as materials for a core and a cladding.

CONSTITUTION: Multi-component glass A for a core, which contains in wt. percent 35 to 65 % of SiO₂, 10 to 23 % of oxides of alkaline metal and the remainder of 15 to 50 % of the sum of CaO, BaO and ZnO, and multi-component glass B for a cladding, which contains 65 to 80 % of SiO₂, 0.5 to 10 % of Al₂O₃, 9 to 17 % of oxides of alkaline metal, 1 to 5 % of CaO, 0 to 4 % of MgO and 0 to 10 % of B₂O₃, are drawn by the dual-

crusible method to produce step type multi-component glass fibers for optical communication. As a result, the difference in thermal expansion coefficient between the glass materials A and B is smaller than 3×10^{-6} cm/cm°C at a temperature of 0 to 300°C, and the difference in specific refractive index inbetween is higher then 0.015, as defined by $\Delta n = (n_1 - n_2)/n_1$ (wherein n1 stands for the refractive index of the core; and n2 stands for the refractive index of the cladding).

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio